

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-100485

(43)Date of publication of application : 23.04.1993

(51)Int.Cl. G03G 9/087

(21)Application number : 03-255908

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 09.09.1991

(72)Inventor : OSAKI ICHIRO

(54) PRODUCTION OF TONER BY POLYMERIZATION

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce a toner having excellent developing property and contg. a small amt. of a residual polymerizable monomer by polymn.

CONSTITUTION: When liq. particles whose particle diameter is equal to that of toner particles are formed in a suspension and a polymerizable monomer is polymerized to directly produce toner particles, the liq. medium of the suspension is distilled off while blowing satd. vapor of the medium into the suspension in the latter half of the reaction or after the reaction.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 03.09.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 16.01.2001

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3332394

[Date of registration] 26.07.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2001-02060

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 15.02.2001

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)【発行国】日本国特許庁(JP)
(12)【公報種別】公開特許公報(A)
(11)【公開番号】特開平5-100485
(43)【公開日】平成5年(1993)4月23日
(54)【発明の名称】重合法トナーの製造方法
(51)【国際特許分類第5版】

G03G 9/087

【FI】

G03G 9/08 384 7144-2H
381 7144-2H

【審査請求】未請求

【請求項の数】3

【全頁数】10

(21)【出願番号】特願平3-255908

(22)【出願日】平成3年(1991)9月9日

(71)【出願人】

【識別番号】000001007

【氏名又は名称】キャノン株式会社

【住所又は居所】東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72)【発明者】

【氏名】大崎 一郎

【住所又は居所】東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キャノン株式会社内

(74)【代理人】

【弁理士】

【氏名又は名称】豊田 善雄(外1名)

(57)【要約】

【目的】現像性に優れ、残存重合性単量体が少ない重合法トナーの製造方法を提供することにある。

【構成】懸濁液中にトナー粒子径の液滴を形成した後、重合性単量体を重合せしめてトナー粒子を直接製造するトナー製造方法において、反応後半、或は反応終了後、該懸濁液媒体の飽和蒸気を該懸濁液中に吹き込みつつ該液媒体を溜去する事を特徴とする重合法トナーの製造方法である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】懸濁液中にトナー粒子径の液滴を形成した後、重合性単量体を重合せしめてトナー粒子を直接製造するトナー製造方法において、反応後半、或は反応終了後、該懸濁液媒体の飽和蒸気を該懸濁液中に吹き込みつつ該液媒体を溜去する事を特徴とする重合法トナーの製造方法。

【請求項2】水性懸濁液中にトナー粒子径の液滴を形成した後、重合性単量体を重合せしめてトナー粒子を直接製造するトナー製造方法において、反応後半、或は反応終了後、水溶性溶媒の飽和蒸気、或は水溶性気体を該懸濁液中に吹き込みつつ、水系溶媒を溜去する事を特徴とする重合法トナーの製造方法。

【請求項3】水性懸濁液中にトナー粒子径の液滴を形成した後、重合性単量体を重合せしめてトナー

粒子を直接製造するトナー製造方法において、トナー粒子中の溶媒および／あるいは重合性単量体が1%以下になるまで該水性懸濁液中にあるいは過飽和の水蒸気存在下に保持した後、溶媒および／あるいは重合性単量体の低減操作を行う事を特徴とするトナー製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、潜像を顕像化する方法に用いられるトナーの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】記録体上の電氣的、あるいは磁氣的潜像等を顕像化するために、トナーと称される検電性、あるいは感磁氣性の微粒子を該潜像に吸着せしめて可視像とする画像形成方法がある。

【0003】その代表例である電子写真法としては、例えば米国特許第2, 297, 691号明細書等に記載されている如く多数の方法が知られている。この電子写真法においては、一般には、光導電性物質を利用し、種々の手段で感光体上に電氣的潜像を形成し、次いで該潜像をトナーを用いて現像してトナー像を形成し、必要に応じて紙等の転写材にこのトナー画像を転写した後、加熱、加圧あるいは溶剤蒸気等を用いてトナー画像を該転写材等に定着する事により、複写物を得る。

【0004】従来、これらの目的に用いるトナーは、一般に熱可塑性樹脂中に染・顔料あるいは磁性体等からなる着色材を混合・溶融し、着色材を均一に分散させた後、微粉碎、分級する事により、所望の粒径を有するトナーとして製造されてきた。この方法は技術として比較的安定しており、各材料、各工程の管理も比較的容易に行なうことが出来る。

【0005】しかしこの方法では材料を混合、固定化するために一旦結着樹脂とともに溶融させる事、更に溶融物を冷却した後機械的に粉碎する事等エネルギーの効率が悪い。またトナーの微粒子化を機械的な粉碎によるために粒度が広くなり易く、後の分級工程で所望の粒度分布に整える必要があり、製品収率を高められないという難点もある。こうした問題点を解消するためあらたなる製造方法として、所謂重合法によるトナー製造方法が提案されている。

【0006】例えば特公昭36-10231号公報、特公昭47-51830号公報、特公昭51-14895号公報、特開昭53-17735号公報、特開昭53-17736号公報、及び特開昭53-17737号公報等に記載の所謂懸濁重合法によるトナー製造方法がある。懸濁重合法においては、結着樹脂、染料や顔料などの着色剤、磁性体、カーボンブラック、荷電制御剤、ワックスやシリコンオイルなどの離型剤等トナー中に内包する事を要求される物質を、必要に応じて重合開始剤や分散剤等とともに重合性単量体中に均一に溶解、あるいは分散せしめて重合性組成物とし、この重合性組成物を分散安定剤を含有する水系連続相に分散機を使用して微粒子を形成した後、重合反応を起こさせて固化し、重合終了時に所望の粒径のトナー粒子を、一気に得ようと言うものである。

【0007】本方法によれば、溶融工程、粉碎工程ばかりで無く、その後の分級工程の省略をも望むものであり、エネルギーの節約、時間の短縮、工程収率の向上等、コスト削減効果大きい。

【0008】懸濁重合法は、懸濁重合法トナーも含めてその反応形態は重合が進むにつれて重合反応系の粘度が上がり、ラジカル及び重合性単量体の移動が困難になるため重合体中に重合性単量体成分が多く残留しがちである。特に懸濁重合法トナーの場合には、重合性単量体系中に染料、顔料（特にカーボンブラック）、荷電制御剤、磁性体等重合反応を抑制する可能性のある成分が重合性単量体以外に多量に存在するために、なおさら未反応の重合性単量体が残存しやすい。トナー中に重合性単量体に限らず結着樹脂に対して溶媒として働く成分があると、トナーの流動性を低下させ画質を悪くするほか、対ブロッキング性の低下を招く。トナーとして直接関わりあう性能のほかにも、特に感光体として有機半導体を使用した場合にはドラムへのトナーの融着現象以外にもメモリーゴーストや画像のボケといった感光体の劣化現象を生じる事がある。こうした製品の性能に係わる事項以外にも、定着時に重合性単量体成分等が揮発して悪臭を発したりするという問題点がある。

【0009】残留重合性単量体量を減らす手段としては、先ず重合性単量体の重合転化率自体の向上が挙げられる。その一方法として重合時の重合開始剤を増量する事は極めて効果的であるが、得られるトナーの分子量分布が低分子量化し所望の分子量分布（スチレン・アクリル系の場合は、分子量1万～5万の領域が定着開始温度と、定着強度やトナーの強度とのバランスが良い）が得られない。半減期の異なる複数種の重合開始剤を用いて、重合開始時のラジカル種の発生量を押えつつ全体の開始剤量は多いという形にすると、低分子化は押えられるし分子量分布を広げる（熱ロール定着を採用する時には大きな意味を持つ）効果があるが、結局粘度の壁を乗り越えられず必ずしも充分とは言えない。

【0010】重合体の粘度を低下させて重合性単量体の移動度を上げる方法として■溶媒を添加する、■可塑剤を添加する、■連鎖移動剤を添加する、■温度を上げる等が考えられる。しかし■、■は重合終了時のトナーに問題が残る。■は粘度に効く高分子側の重合体の生成量を抑制し、同時にラジカルの量は減らさないとするものであるが今のところ十分な結果を得ていない。■は熱によって重合体を溶融させるとともに熱重合も起こさせるものであり、このとき高温で分解してラジカル種を発生する重合開始剤を共存させておくと尚一層効果的に重合性単量体を消費出来る。しかしこの方法では、重合トナーの場合には分散の安定と凝集の防止の点で困難がある。

【0011】そこで重合度を上げて重合性単量体を消費する事から、重合性単量体蒸気を懸濁液中より回収しトナー中の残存重合性単量体をトナー系外に追い出す事により残留重合性単量体量を減らす事が考えられるが、水中を通しての有機溶媒の拡散であるので非常に長時間を要する。時間を短縮するために、懸濁系を強く攪拌して拡散面積を増加させようとする、空気を巻き込み泡を発生し、泡に付着する形でトナー粒子が懸濁液界面に浮上するため、トナー粒子同士の凝集、重合条件の変化等により、不良なトナーが発生する危険がある。

【0012】工程時間を短縮する方法として、特開平1-70765号公報明細書中に、懸濁重合後、得られる樹脂のTg以上の温度で加熱し、重合終了時の水量に対して5~50重量%の水を溜去するトナー用樹脂の製造方法が提案されている。この方法によれば、確かに短時間中に樹脂中の残存重合性単量体量を減らすことが出来るが、エネルギーのロスは大きく、重合トナーの製法に用いた場合には粒子の凝集防止の点で特開平1-70765号公報のトナー用樹脂を得るのと違って粒度上の厳格な規制があり、この方法をこのままの形で採用する事には困難がある。

【0013】この他製造時間を短縮するための方法として、特開平1-303450号公報においては、懸濁重合法に依り得られた重合生成物を重合途上で単量体成分は溶解するが、重合体成分は溶解しない揮発性の高い有機溶媒中に浸漬して攪拌した後、該溶媒中から重合生成物を取り出し、乾燥する方法が提案されている。しかし、この方法は有機溶媒に可溶性成分をトナー中に入れる事ができない欠点を有する。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上述のごとき問題を解決したトナーの製造方法を提供する事にある。

【0015】本発明の別の目的は、現像性に優れ、残存重合性単量体の少ない重合法トナーの製造方法を提供する事にある。

【0016】本発明の他の目的は、粒度分布が狭く、流動性が高く、耐ブロッキング性の良好な、画質の良いトナーを効率よく製造する方法を提供する事にある。

【0017】

【課題を解決するための手段及び作用】本発明は、懸濁液中にトナー粒子径の液滴を形成した後、重合性単量体を重合せしめてトナー粒子を直接製造するトナー製造方法において、反応後半、或は反応終了後、該懸濁液媒体の飽和蒸気を該懸濁液中に吹き込みつつ該液媒体を溜去する事を特徴とする重合法トナーの製造方法(第1発明)に係る。

【0018】また本発明は、水性懸濁液中にトナー粒子径の液滴を形成した後、重合性単量体を重合せしめてトナー粒子を直接製造するトナー製造方法において、反応後半、或は反応終了後、水溶性溶媒の飽和蒸気、或は水溶性気体を該懸濁液中に吹き込みつつ、水系溶媒を溜去する事を特徴とする重合法トナーの製造方法(第2発明)に係る。

【0019】更に本発明は、水性懸濁液中にトナー粒子径の液滴を形成した後、重合性単量体を重合せしめてトナー粒子を直接製造するトナー製造方法において、トナー粒子中の溶媒および／あるいは重合性単量体が1%以下になるまで該水性懸濁液中にあるいは過飽和の水蒸気存在下に保持した後、溶媒および／あるいは重合性単量体の低減操作を行う事を特徴とする重合法トナーの製造方法(第3発明)に係る。

【0020】以下に本発明を詳述する。

【0021】懸濁状態であれば、僅かな力でトナー粒子を浮遊させることが出来、残留する重合性単量体を揮散させるに有効な熱を加えても凝集の危険性を低く出来る。又、重合は界面から進む事から低分子量成分を内包化出来る。懸濁媒体が水性媒体であると、特にトナーの現像性を低下させがちな低極性成分、低表面エネルギー成分を内包化出来るので、可能な限り懸濁段階で処理を済ませる

事が望まれる。反面、重合性単量体蒸気の拡散は、懸濁重合の性格上遅いものとなり、拡散速度を速めようとする懸濁安定性を壊す事は前述した通りである。

【0022】本発明者は、鋭意検討の結果、懸濁液中に懸濁液媒体飽和蒸気を吹き込む事に依って、気液界面を拡大し、重合性単量体蒸気の重合系外への輸送を速め、一方では気相が懸濁液と同種である事から、泡がいつまでも残留せず、懸濁系の安定を崩さずに済ませる事を見出し、第1発明に至った。

【0023】また本発明者は、懸濁液中に水溶性溶媒飽和蒸気、或は水溶性気体を吹き込む事に依っても、気液界面を拡大し、重合性単量体蒸気の重合系外への輸送を速め、一方では気相がやがて懸濁液に吸収される、或は蒸気が凝縮して容積が縮小する、或は蒸気が水に吸収される事に依り泡の強度が下がり破裂し易くなる等の事から、泡がいつまでも残留せず、懸濁系の安定を崩さずに済ませる事を見出し、第2発明に至ったものである。

【0024】第3発明については次の知見により完成に至ったものである。

【0025】水性媒体中で懸濁重合を行なうと重合中は界面から重合が進行し界面付近が高分子量で中心部は低分子量物からなる構造が出来、界面から水蒸気が重合性単量体中に入り込もうとするので表面エネルギーの差から疎水性成分は中心部に集まろうとする力が働き、トナーの現像性に悪影響を与えるトナー中の低分子量成分やワックス、オイルの類が表面に出てこない状態で重合が進行する。

【0026】重合が進みトナーが系外に取り出せるほど硬化してくると、つまり重合性単量体や重合性単量体あるいは重合開始剤や着色剤または樹脂成分中に混入あるいは残留している溶媒成分の可塑化作用が低下し高分子重合体中を移動し難くなるので、この状態で水中から取り出してもすぐには内部の成分が出てくることはないが、溶媒で洗浄したり減圧乾燥操作を行なうと、重合性単量体を始めとする溶媒成分がワックスあるいは重合体中の低分子成分やシリコンオイル等の低分子化合物の類を表面に運んでくるのを促進するためにトナーの現像性が急激に劣化すると考えられる。

【0027】ここで周囲に水を存在させた状態で更に重合を進めるか、重合性単量体を始めとする溶媒成分を水相を通して系外に除去し、少なくともトナー粒子中の溶媒及び／あるいは重合性単量体量が1%以下となるまでトナーを硬化させてから懸濁液中より回収し、残留重合性単量体等の除去処置を採ると、上述の劣化現象を起こすことなくトナー中の残重合性単量体の少ないトナー粒子を得ることを見出したものである。

【0028】本発明の方法においては、重合転化率が少なくとも90%以上に達した時点で、外部で発生させた、新たな懸濁液媒体蒸気を懸濁液中に導入し、同時に気相の蒸気を溜去する事に重合性単量体を反応系外に排出し、最終的には、残留重合性単量体を1,000ppm以下、臭気を発しない様にとの配慮からは、好ましくは100ppm以下となるまで操作する事が望ましい。この懸濁液媒体蒸気は、多孔質の管等を介して、全体的に且細かな気泡の形で供給すると、よい結果を得る。又、反応操作は、反応系が沸騰しないよう調整する事が望まれる。

【0029】懸濁液媒体蒸気に代えて、水溶性溶媒蒸気、或いは乾燥した水溶性気体を用いる場合にも、同様に懸濁液中に導入し、同様の配慮を払うことが望ましい。本発明に使用する水溶性溶媒としては、水に可溶な種々の溶媒が使用出来るが、水への溶解度が高く、揮発性の高いものが発明の目的から言って好ましく、メタノール、エタノール、プロパノール等の低級アルコール、アセトン等の低級ケテンの類が、水と任意の割合で混和し、且低沸点であるので好都合である。水溶性の気体としては、炭酸ガス等の酸性ガス、アンモニア等の塩基性ガスが挙げられる。これらの水溶性溶媒蒸気、或は水溶性気体は多孔質の管等を介して、全体的に且細かな気泡の形で供給すると、よい結果を得る。又、反応操作は、反応系が沸騰しないよう調整する事が望まれる。更に、操作中に溜去される水に見合う量の水を補給し水量が変化しないよう配慮する事が望ましい。

【0030】本発明に使用される重合性単量体系を構成する重合性単量体、及び着色剤等のトナー特性付与剤としては以下のものが挙げられる。

【0031】重合性単量体としては、スチレン・o-メチルスチレン・m-メチルスチレン・p-メチルスチレン・p-メトキシスチレン・p-エチルスチレン等のスチレン系単量体、アクリル酸メチル・アクリル酸エチル・アクリル酸n-ブチル・アクリル酸イソブチル・アクリル酸n-プロピル・アクリル酸n-オクチル・アクリル酸ドデシル・アクリル酸2-エチルヘキシル・アクリル酸ステアリル・アクリル酸2-クロロエチル・アクリル酸フェニル等のアクリル酸エステル類、メタクリル酸メチル・メタクリル酸エチル・メタクリル

酸n-プロピル・メタクリル酸n-ブチル・メタクリル酸イソブチル・メタクリル酸n-オクチル・メタクリル酸ドデシル・メタクリル酸2-エチルヘキシル・メタクリル酸ステアシル・メタクリル酸フェニル・メタクリル酸ジメチルアミノエチル・メタクリル酸ジエチルアミノエチル等のメタクリル酸エステル類その他のアクリロニトリル・メタクリロニトリル・アクリルアミド等の単量体が挙げられる。

【0032】これらの単量体は単独、または混合して使用し得る。上述の単量体の中でも、スチレンまたはスチレン誘導体を単独で、あるいはほかの単量体と混合して使用する事がトナーの現像特性及び耐久性の点から好ましい。

【0033】本発明では、単量体系に樹脂を添加して重合しても良い。例えば、単量体では水溶性のため水性懸濁液中では溶解して乳化重合を起こすため使用できないアミノ基、カルボン酸基、水酸基、スルホン酸基、グリシジル基等含有の単量体成分をトナー中に導入したい時には、これらとスチレンあるいはエチレン等とのランダム共重合体、ブロック共重合体、あるいはグラフト共重合体等、共重合体の形にして使用が可能となる。又、単量体を重合して得られるトナーの分子量範囲とは異なる分子量の重合体を単量体中に溶解して重合すれば、分子量分布の広い、耐オフセット性の高いトナーを得ることが出来る。

【0034】本発明で用いられる着色剤としては、公知のものが使用出来、カーボンブラック、鉄黒、C. I. ダイレクトレッド1、C. I. ベーシックレッド1、C. I. モーダントレッド30、C. I. ダイレクトブルー1、C. I. ダイレクトブルー2、C. I. アシッドブルー15、C. I. ベーシックブルー3、C. I. ベーシックブルー5、C. I. モーダントブルー7、C. I. ダイレクトグリーン6、C. I. ベーシックグリーン4、C. I. ベーシックグリーン6等の染料、黄鉛、カドミウムイエロー、ミネラルファーストイエロー、ネーブルイエロー、ナフトールイエローS、ハンザイエローG、パーマネントイエローNCG、タートラジンレーキ、モリブデンオレンジGTR、ベンジジンオレンジG、カドミウムレッド4R、ウォッチングレッドカルシウム塩、ブリリアントカーミン3B、ファストバイオレットB、メチルバイオレットレーキ、紺青、コバルトブルー、アルカリブルーレーキ、ビクトリアブルーレーキ、キナクリドン、ローダミンレーキ、フタロシアニンブルー、ファストスカイブルー、ピグメントグリーンB、マラカイトグリーンレーキ、ファイナルイエローグリーンG等の顔料がある。本発明においては重合法を用いてトナーを得るため、着色剤の持つ重合阻害性や水相移行性に注意を払う必要があり、好ましくは表面改質、例えば重合阻害の無い物質に依る疎水化処理を施しておいたほうが良い。特に、染料系やカーボンブラックは重合阻害性を有しているものが多いので、使用の際には注意を要する。染料系を表面処理する好ましい方法としては、予めこれらの染料の存在下に重合性単量体を重合せしめる方法が挙げられる。

【0035】カーボンブラックについては、上記染料と同様の処理の他、カーボンブラックの表面官能基と反応する物質、例えばポリオルガノシロキサンあるいはポリエチレングリコール等とグラフト化処理を行なうのも良い。他の顔料類は、カーボンブラック程重合阻害性の強いものは少ないが、重合性単量体への分散を考えても同様の処理をしたほうが良い。

【0036】本発明では磁性体を添加して磁性トナーとすることが出来るが、これも表面処理を行なって用いるのが好ましい。

【0037】本発明においては、トナーの帯電性を制御する目的でトナー材料中に荷電制御剤を添加しておくことが出来る。荷電制御剤としては、重合阻害性や水相移行性の無い事が望まれるが、例えば正荷電制御剤としてはニグロシン系染料、トリフェニルメタン系染料、四級アンモニウム塩、アミン系あるいはイミン系の化合物、重合体が挙げられ、負荷電制御剤としてはサリチル酸あるいはアルキルサリチル酸の金属錯塩、含金モノアゾ系染料、カルボン酸あるいはスルホン酸官能基を有する重合体、ニトロフミン酸等のフミン酸及び塩類等が挙げられる。

【0038】本発明の懸濁重合法では、低温定着性を良くするために、あるいは熱ロール定着器と組み合わせた時に離型性を良くするために、トナー中にワックス等の低分子量重合体、可塑剤、液状ゴム、シリコンオイル等の低温流動化成分、低表面エネルギー物質を含有させることが出来る。

【0039】ワックスとしては、例えばパラフィン・ポリオレフィン系ワックス及び、これらの変成物、例えば酸化物やグラフト処理物の他、高級脂肪酸、及びその金属塩、高級脂肪族アルコール、高級脂肪族エステル、脂肪族アミドワックスなどが挙げられる。これらワックスは環球法(JIS K2531)に依る軟化点が30～130℃、好ましくは50～100℃を有するものが望ましい。又、重合性単量体に溶解する事が望ましい。軟化点が30℃以下ではトナー中にこれを保持しておく事が困難となり、130℃以上では重合性単量体への溶解が困難となりワックスの分散が不均一化しやすく、又重合体組成物の粘度

を上げるため造粒時に粒度分布が広がるので好ましく無い。これらワックスの添加量としては、一般に重合性単量体100重量部当り1～100重量部使用出来るが、10重量部以上にすると十分な離型性と低温定着性とを得る。

【0040】他に離型性を高める手段としてシリコンオイルを単独、あるいは併せて使用出来る。本発明に用いられるシリコンオイルとしては、25℃における粘度が100～10万センチストークスの範囲のものが好ましい。この範囲外では離型効果が低下し、トナーの保持性、造粒性の点でワックスと同様の問題を生ずる。シリコンオイルの添加量としては、一般に重合性単量体100重量部当り0.1～10重量部使用するのが適当である。10重量部以上使用しても既に離型性は充分発揮されており、画像面がべたつくだけであるのでそれ以上の添加は要しない。

【0041】本発明に使用する重合開始剤としては重合反応時に半減期(以降[$t_{1/2}$]と略記する)0.5～30時間であるものを、重合性単量体の0.5～20重量%の添加量で重合反応を行なうと、分子量1万～10万の間に極大を有する重合体を得、トナーに望ましい強度と適当な溶融特性を与えることが出来る。重合開始剤例としては、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサノー-1-カルボニトリル)、2, 2'-アゾビス-4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル、アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ系またはジアゾ系重合開始剤、ベンゾイルパーオキサイド、メチルエチルケトンパーオキサイド、ジイソプロピルパーオキシカーボネート、クメンヒドロパーオキサイド、2, 4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド等の過酸化物系重合開始剤が挙げられる。

【0042】本発明では、架橋剤を添加しても良く、好ましい添加量としては、0.001～15重量%である。

【0043】本発明のトナー製造方法では、一般に上述のトナー組成物、すなわち重合性単量体中に着色剤、離型剤、可塑剤、結着剤、荷電制御剤、架橋剤、磁性体等トナーとして必要な成分及びその他の添加剤、例えば重合反応で生成する重合体の粘度を低下させるために入れる有機溶媒、分散剤等を適宜加えて、ホモジナイザー、ボールミル、コロイドミル、超音波分散機等の分散機に依って均一に溶解または分散せしめた単量体系を、分散安定剤を含有する水系媒体中に懸濁する。この時、高速攪拌機もしくは超音波分散機のような高速分散機を使用して一気に所望のトナー粒子のサイズとするほうが、得られるトナー粒子の粒径がシャープになる。重合開始剤添加の時期としては、重合性単量体中に他の添加剤を添加する時同時に加えても良いし、水系媒体中に懸濁する直前に混合しても良い。又、造粒直後、重合反応を開始する前に重合性単量体あるいは溶媒に溶解した重合開始剤を加える事も出来る。

【0044】造粒後は、通常の攪拌機を用いて、粒子状態が維持され且粒子の浮遊・沈降が防止される程度の攪拌を行なえば良い。

【0045】本発明の懸濁重合法においては、分散安定剤として公知の界面活性剤や有機・無機分散剤が使用出来、中でも無機分散剤が有害な超微粉を生じ難く、その立体障害性により分散安定性を得ているので反応温度を変化させても安定性が崩れ難く、洗浄も容易でトナーに悪影響を与え難いので、好ましく使用出来る。こうした無機分散剤の例としては、燐酸カルシウム、燐酸マグネシウム、燐酸アルミニウム、燐酸亜鉛等の燐酸多価金属塩、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等の炭酸塩、メタ硅酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム等の無機塩、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、シリカ、ベントナイト、アルミナ等の無機酸化物が挙げられる。

【0046】これらの無機分散剤は、重合性単量体100重量部に対して、0.2～20重量部を単独で使用する事が望ましいが、超微粒子を発生し難いもののトナーの微粒化はやや苦手であるので、0.001～0.1重量部の界面活性剤を併用しても良い。

【0047】界面活性剤としては、例えばドデシルベンゼン硫酸ナトリウム、テトラデシル硫酸ナトリウム、ペンタデシル硫酸ナトリウム、オクチル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、ラウリル酸ナトリウム、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム等が挙げられる。

【0048】これら無機分散剤を用いる場合には、そのまま使用しても良いが、より細かい粒子を得るため、水系媒体体中にて該無機分散剤粒子を生成させることが出来る。例えば、燐酸カルシウムの場合、高速攪拌下、燐酸ナトリウム水溶液と塩化カルシウム水溶液とを混合して、水不溶性の燐酸カルシウムを生成させることが出来、より均一で細かな分散が可能となる。この時、同時に水溶性の塩化ナトリウム塩が副生するが、水系媒体中に水溶性塩が存在すると、重合性単量体の水への溶解が抑

制されて、乳化重合に依る超微粒トナーが発生し難くなるので、より好都合である。重合反応終期に残存重合性単量体を除去する時には障害となることから、水系媒体を交換するか、イオン交換樹脂で脱塩したほうが良い。無機分散剤は、重合終了後酸あるいはアルカリで溶解して、ほぼ完全に取り除くことが出来る。

【0049】前記重合工程においては、重合温度は40℃以上、一般には50～90℃の温度に設定して重合を行なう。この温度範囲で重合を行なうと、内部に封じられるべき離型剤やワックスの類が、相分離により析出して内包化がより完全となる。分子量を低く調整するために、重合開始時、一時的に130℃以上の温度とし、初期のラジカル濃度を上昇させ、その後温度を前記温度に設定して、重合反応を進める方法をとる事も出来る。残存する重合性単量体を消費するために、重合反応終期ならば、反応温度を90～150℃にまで上げる事は可能である。又この時、単量体系中に極性物質を共存させておくと、より相分離が促進される。特に、極性物質が極性高分子重合体の場合には、より効果的である。

【0050】前記条件下では重合転化率90%まではほぼ直線的に転化率は上がるが、トナーが固化化する90%以上では重合度の上昇が鈍り、重合転化率95%以上では非常に遅くなる。この時点で、トナーとしては既に十分な分子量範囲にあるので、重合性単量体の除去作業を進めるほうが効率的である。最終的には少なくとも1000ppm以下、より望ましくは100ppm以下にする。

【0051】重合転化率、残留重合性単量体量、及び残留有機溶媒量の定量は、ガスクロマトグラフィーにて以下の条件で各物質のピーク面積を求めて測定した。測定は、試料中に重合禁止剤を添加し、芒硝乾燥後0.2gをTHF4mlに溶解して行なった。

【0052】G. C. 条件測定装置：島津GC-15A(キャピラリー付き)

キャリア： N_2 ，2Kg/cm² 50ml/min.

昇温：50℃ 5min. 保持
↓ 10℃/min.
100℃
↓ 20℃/min.
200℃ 保持

Split 10ml/13sカラム：ULBON HR-1 50m×0.25mmφ

試料量：2μl標示物質：トルエン本発明における粒度測定は、測定装置としてコールターカウンターTA-II(コールター社製)を用い、個数分布、体積分布を出力するインターフェイス(日科機製)及びCX-1パーソナルコンピューター(キヤノン製)を接続し、電解液は1級塩化ナトリウムを用いて1%NaCl水溶液を調製する。

【0053】前記電解水溶液100～150ml中に分散剤として界面活性剤、好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸ソーダを0.1～5ml加え、更に測定試料を0.5～50mg加えて、超音波分散器で約1～3分間分散処理を行ない、試料液を調製する。

【0054】前記コールターカウンターTA-II型により、アパチャーとして100μmアパチャーを用いて、2～40μmの粒子の粒度分布を測定し、求めた個数分布、体積分布より長さ平均径、重量平均径、及びそれぞれの変動係数を、測定チャンネルの中央値を代表径として算出した。

【0055】以下、実施例及び比較例に基づき本発明を具体的に説明する。

【0056】

【実施例】

実施例1 イオン交換水709gに、0.1M- Na_3PO_4 水溶液451gを投入し、60℃に加温した後、1.0M- $CaCl_2$ 水溶液67.7gを徐々に添加して $Ca_3(PO_4)_2$ を含む水系媒体を得た。

【0057】

スチレン 170g 2-エチルヘキシルアクリレート 30g C. I. ピグメントブルー15:3 10g スチレン-メタクリル酸-メタクリル酸メチル (85:5:10)分子量(Mw=5万8000) 5g パラフィンワックス(m.p. 70℃) 30g ジー-ブチルサリチル酸クロム錯体 5g上記処方物を60℃に加温し、TK式ホモミキサー(特殊機化工業製)を用いて12,000rpmにて均一に分散、溶解した。これに、重合開始剤2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)[t_{1/2}=140min. at60℃]10g、及びジメチルー2,

2'-アゾビスイソブチレート [$t_{1/2} = 1, 270\text{min. at } 60^\circ\text{C}$, $t_{1/2} = 80\text{min. at } 80^\circ\text{C}$] 1gを溶解し、重合性単量体系を調製した。前記水系媒体中に上記重合性単量体系を投入し、 60°C 、 N_2 雰囲気下においてTK式ホモミキサーにて10,000rpmで20分間攪拌し、トナー粒子サイズの懸濁液滴を造粒した。その後、パドル攪拌翼で攪拌しつつ、 60°C で4時間反応させた。この時点での重合添加率は95%であった。その後、水蒸気の還流を止めて、液温を 80°C とし、外部より 100°C の水蒸気を、一端を閉じた多孔質セラミック製の管を通して、毎分の水の溜去量が5gになるよう調節しながら、更に10時間攪拌を続けた。反応終了後、懸濁液を冷却し、塩酸を加えて $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ を溶解し、濾過、水洗、乾燥して重量平均径 $= 8.2\mu\text{m}$ (変動係数[平均径/標準偏差 $\times 100\%$] $= 23.4\%$)の重合トナーを得た。この時点で、残留している重合性単量体量は90ppmであった。得られたトナー100重量部に対して、BET法に依る比表面積が $200\text{m}^2/\text{g}$ である疎水性シリカ0.7重量部を外添した。この外添トナー7重量部に対して、アクリル樹脂で被覆したフェライトキャリア93重量部を混合し、現像剤とした。

【0058】この現像剤及び外添トナーを用いて、キヤノン製フルカラー複写機CLC-500を用いて画出しを行なった。鮮映で、濃度の高い画像を得た。定着も良好で、オフセット現象も見られなかった。この現像剤を $35^\circ\text{C}/80\%\text{RH}$ の環境に1か月間放置したが、初期と変わらぬ良好な画質であった。定着時にスチレン臭は無く、1万枚画出し後も感光ドラムへのフィルミング現象やトナーのブロッキング現象は見られなかった。

【0059】比較例1実施例1において、水蒸気を導入しない以外は同様に行なった。重量平均径 $= 8.3\mu\text{m}$ (変動係数 $= 24.1\%$)のトナーを得た。残留重合性単量体量は2,350ppmであった。このトナーを実施例1と同様にして現像剤を調製し画出しを行なったところ、実施例1と変わらぬ良好な画質であった。しかし、定着装置周辺よりスチレン臭がした。このトナーを $35^\circ\text{C}/80\%\text{RH}$ の環境下に1か月間放置したところ、トナートリボが低下し、画像カブリが増えた。1万枚画出しを行なったところ、感光ドラム上にややフィルミングが見られ、画像の先鋭さが低下した。

【0060】比較例2比較例1において、重合反応終了後 100°C に昇温し、水の50%を溜去した。その後、実施例1と同様の処理を行なって、残留重合性単体量80ppmの重合トナーを得た。定着時の臭はほとんど無くなったものの、重量平均径は $12.3\mu\text{m}$ (変動係数 $= 33.8\%$)とトナーの粒度が粗く、解像力が低下した。

【0061】比較例3実施例1において、水蒸気の代わりに 100°C の乾燥 N_2 ガスを吹き込んだ。重合反応時に、酸素置換のために導入する程度の流量では全く効果はなかった。導入量をふやしていくと、懸濁液が泡立ち始め、重合物が壁に付着し始めた。ガスの導入を停止しても、泡はなかなか消失せず、得られたトナーは粗大片の多いものでブロッキング温度が 5°C 低下し、流動性が悪化した。

【0062】実施例2実施例1において、500mmHgに減圧し、水の溜去量を10gと倍増させて行なった。操作時間半分で、同等のトナーを得ることが出来た。粒度、トナー性能への影響は見られず、実施例1と同様、良好なトナーを得ることが出来た。

実施例3実施例1と同じ水系媒体中に実施例1と同じ重合性単量体系を投入し、 60°C 、 N_2 雰囲気下においてTK式ホモミキサーにて10,000rpmで20分間攪拌し、トナー粒子サイズの懸濁液滴を造粒した。その後、パドル攪拌翼で攪拌しつつ、 60°C で4時間反応させた。この時点での重合添加率は95%であった。その後、水蒸気の還流を止めて、液温を 80°C とし、外部より 94°C のプロピルアルコール蒸気を、一端を閉じた多孔質セラミック製の管を通して泡が途中で消失しない程度になるよう導入量を調節しつつ、計500gを懸濁系に供給し、5時間攪拌を続けた。反応終了後、懸濁液を冷却し、塩酸を加えて $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ を溶解し、濾過、水洗、乾燥して重量平均径 $= 7.9\mu\text{m}$ (変動係数[平均径/標準偏差 $\times 100\%$] $= 24.0\%$)の重合トナーを得た。この時点で、残留している重合性単量体量は70ppmであった。得られたトナー100重量部に対して、BET法に依る比表面積が $200\text{m}^2/\text{g}$ である疎水性シリカ0.7重量部を外添した。この外添トナー7重量部に対して、アクリル樹脂で被覆したフェライトキャリア93重量部を混合し、現像剤とした。

【0063】この現像剤及び外添トナーを用いて、キヤノン製フルカラー複写機CLC-500を用いて画出しを行なった。鮮映で、濃度の高い画像を得た。定着も良好で、オフセット現象も見られなかった。この現像剤を $35^\circ\text{C}/80\%\text{RH}$ の環境に1か月間放置したが、初期と変わらぬ良好な画質であった。定

着時にスチレン臭は無く、1万枚画出し後も感光ドラムへのフィルミング現象やトナーのブロッキング現象は見られなかった。

【0064】比較例4実施例3において、プロピルアルコール蒸気を導入せず、更に攪拌時間を5時間延長する以外は同様に行なった。重量平均径 $=8.3\mu\text{m}$ (変動係数 $=24.1\%$)のトナーを得た。残留重合性単量体量は 2.350ppm であった。このトナーを実施例3と同様にして現像剤を調製し画出しを行なったところ、実施例3と変わらぬ良好な画像であった。しかし、定着装置周辺よりスチレン臭がした。このトナーを $35^\circ\text{C}/80\%\text{RH}$ の環境下に1か月間放置したところ、トナートリボが低下し、画像カブリが増えた。1万枚画出しを行なったところ、感光ドラム上にややフィルミングが見られ、画像の先鋭さが低下した。

【0065】比較例5比較例4において、重合反応終了後 100°C に昇温し、水の50%を溜去した。その後、実施例3と同様の処理を行なって、残留重合性単体量 80ppm の重合トナーを得た。定着時の異臭はほとんど無くなったものの、重量平均径は $12.3\mu\text{m}$ (変動係数 $=33.8\%$)とトナーの粒度が粗く、解像力が低下した。

【0066】比較例6実施例3において、水蒸気の代わりに 100°C の乾燥 N_2 ガスを吹き込んだ。重合反応時に、酸素置換のために導入する程度の流量では全く効果はなかった。導入量をふやしていくと、懸濁液が泡立ち始め、重合物が壁に付着し始めた。ガスの導入を停止しても、泡はなかなか消失せず、得られたトナーは粗大片の多いものでブロッキング温度が 5°C 低下し、流動性が悪化した。

【0067】実施例4 スチレン 170g 2-エチルヘキシルアクリレート 30g C. I. ピグメントブルー15:3 10g スチレン-メタクリル酸-メタクリル酸メチル(85:5:10)分子量($M_w=5$ 万8000) 5g パラフィンワックス(mp. 70°C) 30g ジ-*t*-ブチルサリチル酸クロム錯体 5g 上記処方を 60°C に加温し、TK式ホモキサー(特殊機化工業製)を用いて12,000rpmにて均一に分散、溶解した。これに、重合開始実施例1と同じ水系媒体中に実施例1と同じ重合性単量体系を投入し、 60°C 、 N_2 雰囲気下においてTK式ホモキサーにて10,000rpmで20分間攪拌し、トナー粒子サイズの懸濁液滴を造粒した。その後、パドル攪拌翼で攪拌しつつ、 60°C で3時間反応させた。この時点での重合添加率は90%であった。その後、水蒸気の還流を止めて、液温を 80°C とし更に5時間攪拌を続けた。反応終了後、懸濁液を冷却し、塩酸を加えて $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ を溶解し、濾過、水洗、乾燥して重量平均径 $=8.2\mu\text{m}$ の重合トナーを得た。この時点で、残留している重合性単量体量は 4.000ppm であった。次に、このトナーを 45°C 、50mmHgの減圧下で、12時間脱気処理を行なった。この時点での残留している重合性単量体量は 90ppm であった。

【0068】得られたトナー100重量部に対して、BET法に依る比表面積が $200\text{m}^2/\text{g}$ である疎水性シリカ0.7重量部を外添した。この外添トナー7重量部に対して、アクリル樹脂で被覆したフェライトキャリア93重量部を混合し、現像剤とした。

【0069】この現像剤及び外添トナーを用いて、キヤノン製フルカラー複写機CLC-500を用いて画出しを行なった。鮮映で、濃度の高い画像を得た。

【0070】定着も良好で、オフセット現象も見られなかった。

【0071】この現像剤を $35^\circ\text{C}/80\%\text{RH}$ の環境に1か月間放置したが、初期と変わらぬ良好な画質であった。

【0072】比較例7実施例4において、反応3時間後も同じ状態を保ち、計5時間後、重合添加率が97.5%に達した時点で、トナーを取り出して分散剤の洗浄、乾燥処理を行なった。この時点で、残留重合性単量体量は 18.000ppm であった。このトナーを実施例4と同様にして現像剤を調製し画出しを行なったところ、実施例4と変わらぬ良好な画像であった。しかし、定着装置周辺より悪臭がした。このトナーを $35^\circ\text{C}/80\%\text{RH}$ の環境下に1か月間放置したところ、トナートリボが極めて低下し、非常にカブリの多い画像となった。

【0073】比較例8比較例7のトナーを、実施例4と同条件で減圧乾燥して残留重合性単量体量 250ppm のものを得た。定着時の異臭はほとんど無くなったもののトナートリボが低下して、かぶりの多い画像となった。

【0074】実施例5実施例1と同様にして水系媒体を調製した。

【0075】

スチレン 170g 2-エチルヘキシルアクリレート 30g グラフト化カーボンブラック 10g スチレン-メ

タクリル酸-メタクリル酸メチル (85:5:10) 分子量(Mw=5万8000) 5g パラフィンワックス (mp. 70°C) 15g ジメチルシリコンオイル(300cst) 5g ジ-*t*-ブチルサリチル酸クロム錯体 5g 上記処方、コロイドミルにて均一に分散、溶解した。60°Cに昇温した後、これに重合開始剤2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル) [t_{1/2} = 140min. at 60°C] 10g、及びジメチル-2, 2'-アゾビスイソブチレート [t_{1/2} = 1, 270min. at 60°C, t_{1/2} = 80min. at 80°C] 1. 5gを溶解し、重合性単量体系を調製した。前記水系媒体中に上記重合性単量体系を投入し、60°C、N₂ 雰囲気下においてTK式ホモキサーにて10, 000rpmで20分間攪拌し、トナー粒子サイズの懸濁液滴を造粒した。その後、パドル攪拌翼で攪拌しつつ、60°Cで5時間反応させた。この時点での重合添加率は95%であった。その後、水蒸気の還流を止めて、液温を80°Cとし更に5時間攪拌を続けた。反応終了後、懸濁液を冷却し、塩酸を加えてCa₃(PO₄)₂を溶解し、濾過、水洗、乾燥して重量平均径=8. 5μmの重合トナーを得た。この時点で、残留重合性単量体量は7, 000ppmであった。次ぎに、このトナーを4倍量のメタノール中に分散し20分間攪拌した後濾過、乾燥した。この時点での残留重合性単量体量は180ppmであった。このトナーを実施例1と同様にして外添トナー、現像剤を調製し、同様に画出しを行なった。鮮映で、濃度の高い画像を得た。定着も良好で、オフセット現象も見られなかった。この現像剤を35°C/80RHの環境に1か月間放置したが、初期と変わらぬ良好な画質であった。

【0076】比較例9実施例5において、重合添加率が95%に達した時点でトナーを取り出した後、処理操作を行ない、同様にメタノール洗浄を行なった。この時点での残留している重合性単量体量は250ppmであった。このトナーを実施例5と同様にして現像剤化したところ、キャリアとの馴染が悪く、トナー飛散が大であった。

【0077】実施例6実施例1と同様にして水系媒体を得た。

【0078】

スチレン 160g 2-エチルヘキシルアクリレート 40g 2, 9-ジメチルキナクリドン 8g C. I. ソルベントレッド49:P-アルキルフェノール・ホルムアルデヒド(1:1) 2g スチレン-マレイン酸モノブチル(90:10)

分子量(Mw=5万1000) 5g ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ 1g パラフィンワックス (mp. 75°C) 60g ジ-*t*-ブチルサリチル酸クロム錯体 5g 上記処方を60°Cに加熱し、TK式ホモキサー(特殊機化工業製)を用いて12, 000rpmにて均一に分散、溶解した。これに、重合開始剤2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル) [t_{1/2} = 140min. at 60°C] 8g、及びジメチル-2, 2'-アゾビスイソブチレート [t_{1/2} = 1, 270min. at 60°C, t_{1/2} = 80min. at 80°C] 2gを溶解し、重合性単量体系を調製した。前記水系媒体中に上記重合性単量体系を投入し、60°C、N₂ 雰囲気下においてTK式ホモキサーにて10, 000rpmで20分間攪拌し、トナー粒子サイズの懸濁液滴を造粒した。その後、パドル攪拌翼で攪拌しつつ、60°Cで3時間反応させた。この時点での重合添加率は90%であった。その後、水蒸気の還流を止めて、液温を80°Cとし更に5時間攪拌を続けた。反応終了後、懸濁液を冷却し、塩酸を加えてCa₃(PO₄)₂を溶解し、濾過、水洗、乾燥して重量平均径=6. 4μmの重合トナーを得た。この時点で、残留している重合性単量体量は2, 800ppmであった。次ぎに、このトナーを45°C、50mmHgの減圧下で、12時間脱気処理を行なった。この時点での残留している重合性単量体量は50ppmであった。

【0079】得られたトナー100重量部に対してBET法に依る比表面積が200m²/gである疎水性シリカ1. 0重量部を外添した。この外添トナー5重量部に対して、アクリル樹脂で被覆したフェライトキャリア95重量部を混合し、現像剤とした。

【0080】この現像剤及び外添トナーを用いて、キヤノン製フルカラー複写機CLC-500を用いて画出しを行なった。鮮映で、濃度の高い画像を得た。

【0081】定着も良好で、オフセット現象も見られなかった。

【0082】この現像剤を35°C/80%RHの環境に1か月間放置したが、初期と変わらぬ良好な画質であった。

【0083】

【発明の効果】本発明によれば、残存重合性単量体が少なく、現像性に優れたトナーを得ることができる。

